

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 02 MAY 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 17 126.2

Anmeldetag:

17. April 2002

Anmelder/Inhaber:

Wacker-Chemie GmbH, München/DE;
Dow Corning Corp., Midland, Mich./US.

Erstanmelder:

Prof. Dr. Norbert Auner, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium
über Siliciumtetrachlorid

IPC:

C 01 B 33/033

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

BEST AVAILABLE COPY

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2730

Düsseldorf, 17. April 2002

10

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium
15 beschreiben, bei dem in einem ersten Schritt Siliciumtetra-
trachlorid gewonnen und in einem zweiten Schritt das Sili-
ciumtetrachlorid mit einem Metall in einem Lösungsmittel
reduziert wird. Das Verfahren zeichnet sich durch eine be-
sonders hohe Vielseitigkeit aus, da es zum Herstellen von
20 hochreinem amorphem Silicium und zur Herstellung von beleg-
tem amorphem Silicium, zur Umwandlung von kristallinem in
amorphes Silicium, zur Aufreinigung von Silicium oder zur
Änderung der Belegung des belegten amorphen Siliciums ein-
gesetzt werden kann.

25

30

35

BEST AVAILABLE COPY

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5

Anwaltsakte: Dn-2730

Düsseldorf, 17. April 2002

10

Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium über Siliciumtetrachlorid

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium.

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium durch Reduktion eines Halosilanes mit einem Metall in einem Lösungsmittel bekannt. So wird beispielsweise in der WO 0114250 ein Verfahren zur Herstellung von Siliciumnanopartikeln beschrieben, bei dem in einem ersten Schritt ein Halosilan mit einem Metall in einem Lösungsmittel reduziert wird, um ein erstes Reaktionsgemisch zu bilden, das ein Metallhalogenid, amorphes Silicium und halogenierte Siliciumnanopartikel enthält. Da das amorphe Silicium bei diesem Verfahren als Nebenprodukt anfällt, werden Einzelheiten hiervon nicht beschrieben. Vielmehr geht es in drei weiteren Verfahrensschritten um die Aufarbeitung dieses ersten Reaktionsgemisches zur Gewinnung der Siliciumnanopartikel.

BEST AVAILABLE COPY

Als Lösungsmittel werden verschiedene Arten von Glycol-
thern vorgeschlagen, möglicherweise im Gemisch mit einem
apolaren Lösungsmittel.

5

Als amorph werden Festkörper bezeichnet, deren molekulare
Bausteine nicht in Kristallgittern sondern regellos ange-
ordnet sind. Amorphes Silicium (a-Si) läßt sich wesentlich
kostengünstiger herstellen als kristallines Silicium und
stellt daher ein Material dar, nach dem ein großer Bedarf
besteht.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein
Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium zu schaf-
fen, das sich durch eine besonders hohe Vielseitigkeit aus-
zeichnet.

15

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur
Herstellung von amorphem Silicium gelöst, das die folgenden
Schritte aufweist:

20

a. Gewinnung von Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) durch

25

a. Umsetzen von SiO_2 mit Chlor in Gegenwart ei-
nes Reduktionsmittels,

ab. Umsetzen von Silicium mit Chlor oder Chlorverbin-
dungen, oder

30

ac. Gewinnen des SiCl_4 als Nebenprodukt der Müller-

BEST AVAILABLE COPY

Rochow-Synthese oder der Herstellung von Chlorsilanen und

- b. Reduktion des Siliciumtetrachlorides (SiCl_4) mit einem
5 Metall in einem Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich somit durch zwei Schritte aus, wobei im ersten Schritt Siliciumtetrachlorid hergestellt wird oder gewonnen wird. Im zweiten
10 Schritt wird das Siliciumtetrachlorid mit einem Metall in einem Lösungsmittel reduziert, wodurch amorphes Silicium gewonnen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch eine besonders hohe Vielseitigkeit aus. So kann es zum Herstellen von hochreinem amorphen (schwarzen) Silicium eingesetzt werden. Es kann jedoch ebenfalls zur Herstellung von braunem belegtem amorphen Silicium, d.h. amorphem Silicium geringerer Reinheit, eingesetzt werden. Eine weitere Einsatz-
20 möglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es zur Änderung der Belegung des belegten amorphen Siliciums verwendet werden kann. Mit anderen Worten, aus belegtem amorphen Silicium, das beispielsweise mit O oberflächenbelegt ist, wird belegtes amorphes Silicium hergestellt, das beispielsweise mit Cl belegt ist. Noch eine andere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, daß es zur Umwandlung von kristallinem in amorphes Silicium eingesetzt wird. Schließlich findet das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Aufreinigung von Silicium Verwendung. Auf die vorstehend beschriebenen Ausführ-
30

BEST AVAILABLE COPY

rungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird später eingegangen werden.

In Schritt b. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das
5 hergestellte Siliciumtetrachlorid mit einem Metall in einem
Lösungsmittel reduziert. Mit dem hier verwendeten Begriff
„Lösungsmittel“ ist ein Mittel gemeint, das in der Lage
ist, eine Dispersion des Metalles im „Lösungsmittel“ herzu-
stellen, d.h. dieser Begriff soll auch bloß Dispersionsmit-
10 tel umfassen. Ein apolares oder unpolares „Lösungsmittel“
weist im Gegensatz zu einem „polaren“ Lösungsmittel keine
polare Gruppen oder funktionelle Gruppen auf, deren charak-
teristische Elektronenverteilungen dem Molekül ein be-
trächtliches elektrisches Dipolmoment erteilen, so daß sol-
15 che Gruppen die Affinität zu anderen polaren chemischen
Verbindungen bedingen.

Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
findet in Schritt b. ein polares Lösungsmittel Verwendung.
20 Das hierdurch gewonnene amorphe Silicium fällt als braunes
Pulver an und ist, wie Untersuchungen gezeigt haben, „ober-
flächenbelegt“, beispielsweise mit Cl, Silylchlorid oder O₂
oder HO. Durch die Verwendung eines polaren Lösungsmittels
wird zwangsläufig eine Oberflächenbelegung des gewonnenen
25 amorphen Siliciums erreicht, das aufgrund der vorhandenen
Oberflächenbelegung kein reines amorphes Silicium ist. Ein
solches polares Lösungsmittel ist beispielsweise Glycole-
ther.

30 Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfin-
dungsgemäßen Verfahrens wird im Schritt b. ein apolares Lö-

BEST AVAILABLE COPY

sungsmittel verwendet. Erfindungsgemäß wurde festgestellt, daß durch Einsatz eines derartigen apolaren Lösungsmittels reines amorphes Silicium erhalten wird, das eine schwarze Farbe besitzt. Dieses amorphe Silicium ist nicht „oberflächenbelegt“ und zeichnet sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen aus. Vorzugsweise finden hierbei organische, nichtkoordinierende Lösungsmittel, wie Xylol, Toluol, Verwendung.

- 10 Als Metall wird in Schritt b. vorzugsweise ein Metall der Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet. Natrium wird bevorzugt, wobei allerdings auch mit Magnesium gute Ergebnisse erzielt wurden.
- 15 Das Metall wird vorzugsweise im Lösungsmittel aufgeschmolzen, um eine Dispersion des Metalles im Lösungsmittel herzustellen. Ein derartiges Aufschmelzen ist nicht unbedingt erforderlich, vielmehr können auch Metallstäube, Metallpulver etc. eingesetzt werden. Wesentliche ist, daß das Metall
- 20 in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche für die Reaktion zur Verfügung steht.

- Wenn das Metall im Lösungsmittel aufgeschmolzen werden soll, findet vorzugsweise ein apolares Lösungsmittel Verwendung, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt
- 25 des verwendeten Metalles, und es wird mit einer Reaktionstemperatur über der Schmelztemperatur des Metalles (Natrium = 96°C) und unter dem Siedepunkt des eingesetzten apolaren Lösungsmittels gearbeitet. Es kann auch bei erhöhten
- 30 Drücken gearbeitet werden.

BEST AVAILABLE COPY

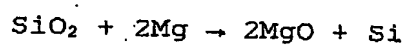
Zweckmäßigerweise wird Schritt b. unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel durchgeführt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren fällt das unbelegte
5 amorphe Silicium im Gemisch mit einem Metallchlorid an. Bereits dieses Gemisch besitzt in bezug auf das amorphe Silicium eine sehr hohe Reaktivität, so daß es für die gewünschten weiteren Reaktionen eingesetzt werden kann. Das amorphe Silicium kann aber auch über ein Trennverfahren aus
10 dem Gemisch isoliert werden, wobei hierzu beliebige physikalische oder chemische Trennverfahren eingesetzt werden können. So können beispielsweise physikalische Trennverfahren, wie Aufschmelzen, Abpressen, Zentrifugieren, Sedimentationsverfahren, Flotationsverfahren etc., eingesetzt werden.
15 Als chemisches Verfahren kann ein Auswaschen des amorphen Siliciums mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, welches das Metallchlorid löst, aber nicht irreversibel mit dem Silicium reagiert, durchgeführt werden. Beispielsweise wird mit flüssigem Ammoniak ein mit Ammoniak
20 belegtes Silicium gewonnen, wobei durch Abpumpen des Ammoniaks das gewünschte reine amorphe Silicium schwarzer Farbe dargestellt werden kann.

Zur Gewinnung des Siliciumdetrachlorides sieht das erfindungsgemäße Verfahren verschiedene Alternativen vor. Bei
25 einer ersten Alternative wird SiO_2 (Siliciumdioxid) mit Chlor (Cl_2) in Gegenwart eines Reduktionsmittels umgesetzt. Bei dem Reduktionsmittel kann es sich hierbei um Kohlenstoff handeln, wobei das Verfahren als Carbochlorierung bezeichnet wird. Ein entsprechendes Verfahren ist beispielsweise in der EP 0 167 156 A2 beschrieben. Als Reduktions-
30

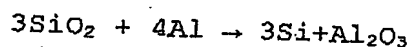
BEST AVAILABLE COPY

mittel können auch Metalle Verwendung finden. Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird hierbei Magnesium als Reduktionsmittel eingesetzt, wobei dieses sogenannte magnesothermische Verfahren nach der Reaktionsgleichung



abläuft. Mit diesem Verfahren wird kristallines Silicium erhalten. Wird MgO zugesetzt, erhält man amorphes belegtes Silicium.

Eine weitere Verfahrensvariante ist das sogenannte aluminothermische Verfahren, bei dem als Reduktionsmittel Aluminium Verwendung findet. Das Verfahren läuft wie folgt ab:



Auch bei diesem Verfahren fällt kristallines Silicium an.

Das gebildete Si wird mit Chlor zum Siliciumtetrachlorid umgesetzt. Auf diese Weise kann das entstandene kristalline Silicium in amorphes Silicium (hochrein oder belegt) überführt werden, oder es kann eine Umbelegung von amorphem Silicium durchgeführt werden. Ferner kann eine Aufreinigung des gewonnenen Siliciums (amorph oder kristallin) vorgenommen werden, wenn entsprechend verunreinigtes SiO₂ als Ausgangsprodukt eingesetzt wird.

Bei einer weiteren Alternative von Schritt a. des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Silicium mit Chlor oder Chlor-

BEST AVAILABLE COPY

verbindungen umgesetzt. Es kann sich hierbei um Silicium handeln, das gereinigt, vom kristallinen in den amorphen Zustand überführt oder umbelegt werden soll.

- 5 Noch eine Variante sieht vor, daß das Siliciumtetrachlorid als Nebenprodukt der Müller-Rochow-Synthese oder der Herstellung von Chlorsilanen gewonnen wird. Im letztgenannten Fall fällt das Siliciumtetrachlorid beispielsweise als Nebenprodukt bei der Herstellung von Trichlorsilan und der
10 Abscheidung des polykristallinen Si an.

- Bei der direkten Umsetzung von Silicium mit Chlor oder Chlorverbindungen kann mit Mikrowellenenergie gearbeitet werden. Vorzugsweise findet Chlor oder Chlorwasserstoff
15 Verwendung. Zweckmäßigerweise wird nicht-gepulste Mikrowellenenergie eingesetzt, wobei Silicium in Verbindung mit einer Mikrowellenenergie absorbierenden und thermische Energie auf Silicium übertragenden Substanz verwendet werden kann, um die Umsetzung zu beschleunigen.

20

25

30

BEST AVAILABLE COPY

Prof. Dr. Norbert Auner
Marie-Curie-Str. 11
60439 Frankfurt am Main

5 Anwaltsakte: Dn-2730

Düsseldorf, 17. April 2002.

Patentansprüche

10

1. Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium durch die folgenden Schritte:

15

a.. Gewinnung von Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) durch

aa.. Umsetzen von SiO_2 mit Chlor in Gegenwart eines Reduktionsmittels,

20

ab.. Umsetzen von Silicium mit Chlor oder Chlorverbindungen oder

25

ac.. Gewinnen des SiCl_4 als Nebenprodukt der Müller-Rochow-Synthese oder der Herstellung von Chlorsilanen und

30

b.. Reduktion des Siliciumtetrachlorides (SiCl_4) mit einem Metall in einem Lösungsmittel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b. ein polares Lösungsmittel verwendet wird.

BEST AVAILABLE COPY

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, das
in Schritt b. ein apolares Lösungsmittel verwendet
wird.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeich-
net, daß es zum Herstellen von hochreinem amorphem Si-
licium eingesetzt wird.
- 10 5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
net, daß es zum Herstellen von belegtem amorphem Sili-
cium eingesetzt wird.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 5, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es zur Änderung der Belegung des belegten
amorphes Siliciums verwendet wird.
- 20 7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, da-
durch gekennzeichnet, daß es zur Umwandlung von kri-
stallinem in amorphes Silicium eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, da-
durch gekennzeichnet, daß es zur Aufreinigung von Sili-
cium verwendet wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, da-
durch gekennzeichnet, daß in Schritt b. ein Metall der
Gruppe I oder II des Periodensystems verwendet wird..
- 30 10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, da-
durch gekennzeichnet, daß in Schritt b. das Metall im
Lösungsmittel aufgeschmolzen wird.

BEST AVAILABLE COPY

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b. als Metall Natrium verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b. unter Rückflußbedingungen für das Lösungsmittel gearbeitet wird.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt b. im Gemisch mit einem Metallhalogenid anfallende amorphe Silicium über ein Trennverfahren isoliert wird.
14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b. ein apolares Lösungsmittel verwendet wird, dessen Siedepunkt höher ist als der Schmelzpunkt des verwendeten Metalles (bei Normaldruck).
15. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b. das Metall in einem Zustand mit aktivierter Oberfläche verwendet wird.
16. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt b. das Metall als Pulver, Staub oder Dispersion, insbesondere bei Raumtemperatur, eingesetzt wird.

BEST AVAILABLE COPY